

PAT-NO: JP411067449A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11067449 A

TITLE: LUMINOUS MATERIAL FOR ORGANIC
ELECTROLUMINESCENT ELEMENT
AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING IT

PUBN-DATE: March 9, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ENOKIDA, TOSHIO

OKUTSU, SATOSHI

ONIKUBO, SHIYUNICHI

MAKI, SHINICHIRO

TAMANO, MICHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOYO INK MFG CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP09216135

APPL-DATE: August 11, 1997

INT-CL (IPC): H05B033/14, C09K011/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element that can emit light from blue to red, has high luminous intensity and can emit light for a long time by using a gallium complex as its luminous material.

SOLUTION: The compound used for a material for this organic electroluminescent element is expressed by formula. In the formula, each of Q₁ and Q₂ is a ligand independent of each other having a particular structure. L designates such as a substituted or unsubstituted alkyl group, a substituted or unsubstituted cycloalkyl group, a

substituted or unsubstituted aryl group, a substituted or unsubstituted heterocyclic group or the like. When this gallium complex compound is used for an organic layer of an organic electroluminescent element and, in particular, this compound is combined with a suitable doping material as a host material, it shows high luminous efficiency throughout a wide luminous range from blue to red depending on the fluorescence wave length of the doping material. In addition, most of compounds of this type have a melting point of 300°C or more so that they can be well suited to make an element having a long life.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-67449

(43)公開日 平成11年(1999)3月9日

(51)Int.Cl^o

識別記号

F I

H 05 B 33/14

H 05 B 33/14

C 09 K 11/06

C 09 K 11/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全17頁)

(21)出願番号 特願平9-216135

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(22)出願日 平成9年(1997)8月11日

(72)発明者 梶田 年男

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 奥津 晴

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 鬼久保 俊一

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

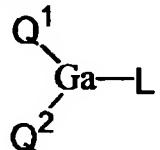
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 高輝度、高発光効率であり、青色から赤色までの発光が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式〔1〕で示される化合物とドーピング材料とからなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。一対の電極間に、一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が下記一般式〔1〕で示される化合物とドーピング材料とを含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。一般式〔1〕



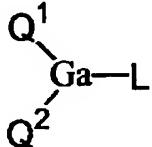
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式[1]で示される化合物とドーピング材料とからなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式[1]

【化1】

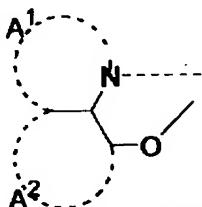


10

[式中、Q¹ およびQ² は、それぞれ独立に、下記一般式[2]で示される配位子を表し、Lは、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基、-OR¹ (R¹ は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基である。) または-O-G^a-Q³ (Q⁴) (Q³ およびQ⁴ は、Q¹ およびQ² と同じ意味を表す。) で示される配位子を表す。]

一般式[2]

【化2】



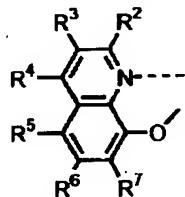
[式中、環A¹ およびA² は、それぞれ、互いに縮合した置換基を有しても良い6員アリール環構造である。]

【請求項2】 Lが-OR¹ である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

【請求項3】 Q¹ および/もしくはQ² が、下記一般式[3]で示される配位子である有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式[3]

【化3】



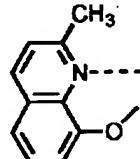
[式中、R² およびR⁷ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基である。]

20

【請求項4】 Q¹ もしくはQ² が、下記一般式[4]で示される配位子である請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式[4]

【化4】



【請求項5】 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記発光層が請求項1ないし請求項4いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に関するものであり、高輝度の発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

30

【0003】 従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている(アプライド・フィ

40

ジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照)。この方法では、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~7Vの直流電圧で発光可能であり、最大発光輝度は1000 (cd/m²)、最大発光効率は1.5 (1m/W)を達成して、実用領域に近い性能を持っている。しかしながら、現在までの有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ充分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題がある。ま

50

た、青色発光、赤色発光材料に関しても、充分な発光輝

3

度、発光効率を有する材料は少なく、これらの発光材料の開発が望まれていた。

【0004】

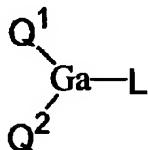
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、青色から赤色までの発光が可能であり、発光輝度が高く、長寿命発光の可能な有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式〔1〕で示される化合物の有機EL素子用発光材料を少なくとも一層に使用した有機EL素子により、多くの発光色を得る事ができ、発光輝度が高く、長寿命発光が可能であることを見いだし本発明をなすに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

【0006】一般式〔1〕

【化5】

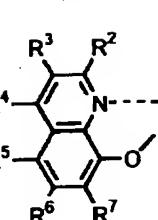


10 [式中、R² およびR⁷ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基である。]

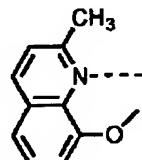
【0009】更に、本発明は、Q¹ もしくはQ² が、下記一般式〔4〕で示される配位子である請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

一般式〔4〕

【化8】



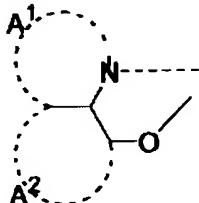
20



【式中、Q¹ およびQ² は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される配位子を表し、Lは、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基、-OR¹ (R¹ は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基である。) または-O-Ga-Q³ (Q⁴) (Q³ およびQ⁴ は、Q¹ およびQ² と同じ意味を表す。) で示される配位子を表す。】

一般式〔2〕

【化6】



30

【式中、環A¹ およびA² は、それぞれ、互いに縮合した置換基を有してよい6員アリール環構造である。】

【0011】

【発明の実施の形態】

【0012】本発明の金属錯体化合物を有機EL素子の有機層に使用した場合、高性能の有機EL素子を作製することが可能になった。特に、一般式〔1〕の化合物をホスト材料として使用し、適切なドーピング材料と組み合わせて使用した場合、ドーピング材料の蛍光波長により、青色～赤色までの広い発光領域で高い発光効率を示した。さらには、一般式〔1〕の化合物は、300°C以上上の融点を有するものが多く、発光寿命の長い素子を作製する際にも極めて有利である。

【0013】一般式〔1〕で示される化合物の配位子Q¹～Q² で示される一般式〔2〕の残基は、8-ヒドロキシキノリン、2-メチル-8-ヒドロキシキノリン等のキノリン残基があるが、これらに限られるものではない。

【0014】一般式〔2〕で示される環A¹ およびA² は、互いに結合した置換もしくは未置換のアリール環もしくは複素環である。本発明の金属錯体は電子注入能力

が大きく、錯体形成時の生成エネルギーも低いために、

【0007】更に、本発明は、Lが-OR¹ である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

【0008】更に、本発明は、Q¹ および/もしくはQ² が、下記一般式〔3〕で示される配位子である有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

一般式〔3〕

50 が大きく、錯体形成時の生成エネルギーも低いために、

形成した金属錯体の金属と配位子との結合性も強固になり、発光材料としての蛍光量子効率も大きく、ホスト材料として適している。

【0015】一般式【2】の配位子を形成する環A¹およびA²に付加しても良い置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換もしくは未置換のアリール基、メトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ベンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは未置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは未置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ベンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは未置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジベンジルアミノ基等のモノまたはジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルфон酸基、イミド基、シクロベンタン基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ビレニル基等のアリール基、ビリジニル基、ビラジニル基、ビリミジニル基、ビリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル

基、ピロリジニル基、ジオキサン基、ビペリジニル基、モルフォリジニル基、ビペラジニル基、トリアチニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ブナニル基等の複素環基等がある。また、以上の置換基同士が結合してさらなる芳香環もしくは複素環を形成しても良い。

【0016】一般式【1】の金属錯体化合物を形成する配位子Lは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基、-OR¹ (R¹は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基である。)、-O-Ga-Q³ (Q⁴)で表される配位子である。LもしくはR¹～R⁷で示される基もしくは置換基の具体例は、環A¹およびA²の箇所で示した置換基の具体例と同じである。さらには-O-Ga-Q³ (Q⁴)で表される配位子もしくは残基等を挙げができる。

【0017】一般式【1】で示される化合物の合成方法の例を以下に示す。本発明のガリウム金属錯体は、ガリウム金属もしくはガリウム化合物と、錯体の配位子を形成するため、QもしくはLの配位子残基を有する化合物とを原料として使用により合成できる。ガリウム化合物としては、アルキルガリウム、ハロゲン化ガリウム、酢酸ガリウム、硝酸ガリウム、硫酸ガリウム、砒化ガリウム、窒化ガリウム、リン化ガリウム、硫化ガリウム、セレン化ガリウム、テルル化ガリウム、水酸化ガリウム、酸化ガリウム、トリメトキシガリウム、トリエトキシガリウム、トリイソプロポキシガリウムなどのガリウムアルコキシド、ジエチルガリウムクロライド、または一部アセチルアセトナートで置換されたガリウム化合物であってもよい。Qで示される配位子残基としては、8-ヒドロキシキノリン、2-メチル-8-ヒドロキシキノリン等のキノリン残基がある。

【0018】合成に使用する溶剤は、メタノール、エタノール、イソアプロピルアルコール、酢酸エチル、アセトニトリル、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、ジメチルホルアミド、キノリン、スルホラン、水などから選択される。反応温度は、配位子の金属錯体形成速度により決定される。0℃～250℃の間、さらには20℃～80℃が好ましい。反応は10分～24時間で行われる。合成条件は、金属化合物、配位子、溶剤、触媒などの条件により決定されるものであり、これらに限定されるものではない。

【0019】一般式【1】の化合物は、アルキルガリウム、ガリウムアルコキシドなどのガリウム化合物に、Qで示される配位子残基を形成させる化合物として、2-メチル-8-ヒドロキシキノリンなどの立体障害性の大

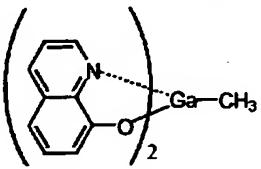
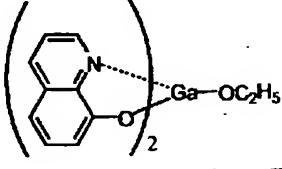
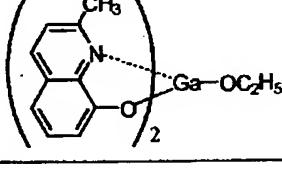
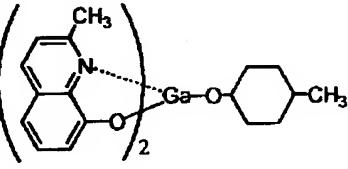
きな配位子化合物を反応させて、ガリウム1原子に対し
て2個の配位子残基を結合させる。配位子しは、それぞ
れ必要な残基と結合して本発明のガリウム錯体を形成さ
せている。ガリウム金属は、アルキル基、酸素原子、ハ
ロゲン原子との結合が強く、安定な金属錯体を形成させ*

* ことができる。

【0020】一般式【1】の化合物の代表例を表1に具
体的に例示するが、これらに限られるものではない。

【0021】

【表1】

No.	化 学 構 造 式
1	
2	
3	
4	

【0022】

9

No.	化 学 構 造 式
5	
6	
7	
8	

【0023】

No.	化 学 構 造 式
9	
10	
11	
12	

【0024】

11

No.	化 学 構 造 式
13	
14	
15	
16	

【0025】

No.	化 学 構 造 式
17	
18	
19	
20	

【0026】

No.	化 学 構 造 式
21	
22	
23	
24	

【0027】

No.	化 学 構 造 式
25	
26	

【0028】上記金属錯体は、水、有機溶剤による洗浄、適切な溶剤からの再結晶、昇華精製法、もしくはそれらを組み合わせることにより必要な純度を得ることができる。

【0029】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送するために正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極*50

* / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極) の多層構成で積層した有機EL素子がある。

【0030】有機EL素子は、多層構造にすることによりクエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。また、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア輸送を行う正孔注入材料や電子注入材料を二種類以上組み合わせて使用することも出来る。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良く、正孔もしくは電子が効率よく電極から注入され、層中で輸送される素子構造が選択される。

【0031】一般式 [1] の化合物をホスト材料とした

15

場合に、ドーピング材料としてもしくは併せて使用することが可能である発光材料またはドーピング材料としては、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ビレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ジアミン、ピラジン、シクロペンタジエン、ヒドロキシキノリン金属錯体、アミノキノリン*10

【表2】

16

*金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、フタロシアニン、ポルフィリン、共役重合体、アリールアミンおよびそれらの誘導体がある。

【0032】ドーピング材料の代表例を表2に具体的に例示するが、これらに限られるものではない。

【0033】

No.	化学構造式
A-1	
A-2	
A-3	
A-4	

【0034】

17

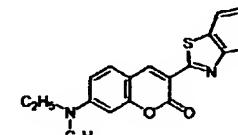
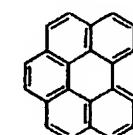
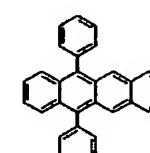
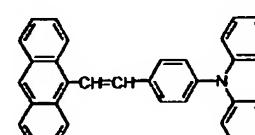
No.	化学構造式
A-5	
A-6	
A-7	
A-8	

【0035】

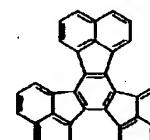
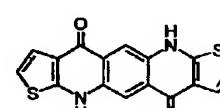
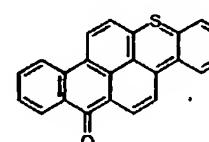
No.	化学構造式
A-9	
A-10	
A-11	
A-12	

【0036】

19

No.	化学構造式
A-13	
A-14	
A-15	
A-16	

【0037】

No.	化学構造式
A-17	
A-18	
A-19	
A-20	

[0038]

21

22

No.	化学構造式
A-21	
A-22	
A-23	
A-24	

【0039】

No.	化学構造式
A-25	
A-26	
A-27	
A-28	

【0040】発光材料およびドーピング材料としても使*50*用できる金属錯体化合物としては、(8-ヒドロキシキ

23

ノリノナト) リチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト) 亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト) マンガン、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト) 銅、トリス(8-ヒドロキシキノリノナト) アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリノナト) ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト) ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト) 亜鉛、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト) マグネシウム、トリス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト) アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト) クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(o-クレゾラート) ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-フェノラート) アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-フェノラート) ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-ナフトラート) アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-ナフトラート) ガリウム、ビス(2-[2-ベンゾオキサゾリナト]フェノラート) 亜鉛、ビス(2-[2-ベンゾチアゾリナト]フェノラート) 亜鉛等がある。これらの化合物は、単独で使用しても良く、2種類以上を混合して使用しても良い。

【0041】発光材料およびドーピング材料としても使用できるビススチリル化合物としては、連結基として置換基を有しても良いフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ビレニレン基、チオフェニレン基、トリフェニルアミンやN-エチルカルバゾールの2価の残基等であるビススチリル化合物が挙げられる。具体的には、ジフェニルアミノ-1, 4-ビススチリルベンゼン、ジトリルアミノ-1, 4-ビススチリルベンゼン、ジフェニルアミノ-4, 4'-ビススチリルビフェニル、3-(N-エチルカルバゾール)-4, 4'-ビススチリルビフェニル、ビス(4, 4'-[2, 2-ジフェニルビニル])ビフェニル等がある。これらの化合物は、単独で使用しても良く、2種類以上を混合して使用しても良い。

【0042】発光材料およびドーピング材料としても使用できる共役系重合体としては、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含んでも良いアリーレン基单独もしくは、ビニル基等の共役基とともに重合した繰り返し単位2以上10000以下の重合体がある。具体的には、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(p-チオフェン)、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ(2, 5-ジベンチル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2, 5-ジベンチル-m-フェニレンビニレン)、ポリ(2, 5-ジオクチル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2, 5-ジヘキシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2, 5-ジヘキシルオキシ-m-フェニレンビニレン)、ポリ(2, 5-ジヘキシルチオ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2, 5-ジデシルオキシ-p-フェニレン)、ポリ(2, 5-ジデシルオキシ-m-フェニレンビニレン)等であるが、これらに限定されるものではない。

10

ニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-ヘキシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2, 5-チエニレンビニレン)、ポリ(3-ニ-オクチル-2, 5-チエニレンビニレン)、ポリ(1, 4-ナフタレンビニレン)、ポリ(9, 10-アントラセンビニレン)等およびそれらの共重合体がある。これらの化合物は、単独で使用しても良く、2種類以上を混合して使用しても良い。

【0043】発光材料およびドーピング材料としても使用できるアリールアミン誘導体としては、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含んでも良いアリーレン基に、置換ジアミノ基を置換した化合物がある。具体的には、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 4-フェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 3-フェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-[4-(α, α'-ジメチルベンジル)フェニル]-アントラニル-9, 10-ジアミン等がある。これらの化合物は単独で使用しても良く、2種類以上を混合して使用しても良い。

20

【0044】正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドロゾン、アシルヒドロゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。正孔注入材料としては、アリールアミン誘導体が適しており、上記の発光材料に使用されるアリールアミン誘導体と同様の化合物を使用しても良い。

【0045】電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光

24

ニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-ヘキシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2, 5-チエニレンビニレン)、ポリ(3-ニ-オクチル-2, 5-チエニレンビニレン)、ポリ(1, 4-ナフタレンビニレン)、ポリ(9, 10-アントラセンビニレン)等およびそれらの共重合体がある。これらの化合物は、単独で使用しても良く、2種類以上を混合して使用しても良い。

【0043】発光材料およびドーピング材料としても使用できるアリールアミン誘導体としては、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含んでも良いアリーレン基に、置換ジアミノ基を置換した化合物がある。具体的には、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 4-フェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 3-フェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-[4-(α, α'-ジメチルベンジル)フェニル]-アントラニル-9, 10-ジアミン等がある。これらの化合物は単独で使用しても良く、2種類以上を混合して使用しても良い。

30

【0044】正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドロゾン、アシルヒドロゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。正孔注入材料としては、アリールアミン誘導体が適しており、上記の発光材料に使用されるアリールアミン誘導体と同様の化合物を使用しても良い。

【0045】電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光

50

25

材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオビランジオキシド、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン、金属錯体等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容材料を、電子注入材料に電子供与性材料を添加して増感させることもできる。また、正孔注入材料としては、上記記載の正孔注入材料を使用することができる。

【0046】一般式【1】の化合物は発光層内でホスト材料として使用することができ、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも一種が同一層に含有されてもよい。また、一般式【1】の化合物は、ホスト材料として適しているだけではなく、陰極からの高い電子注入能力および電子輸送能力を持っているので、発光層中もしくは発光層と陰極との間の電子注入層に使用することも可能である。

【0047】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タンクステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NEA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリビロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性材料としては、4eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、加熱源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率が選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0048】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性を確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルフ

26

オン、ポリアロビレン等の透明性樹脂があげられる。【0049】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンドルコートィング、ディッピング、フローコートィング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5nmから10μmの範囲が適しているが、10nmから0.2μmの範囲がさらに好ましい。

【0050】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルフォン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリビロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0051】本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0052】以上のように、本発明では、有機EL素子の発光層にホスト材料として一般式【1】の化合物を用い、ドーピング材料により発光色、最大発光輝度、最大発光効率を調整したため、発光輝度や発光効率等の有機EL素子特性を向上させることができた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるので、従来まで大きな問題であった経時での劣化も大幅に低下させることができた。

【0053】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0054】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明する。本例では表面抵抗値10(Ω/□)のITO電極付きガラス板を使用して有機EL素子を作製し

27

た。尚、本例で示したドーピング材料のドープ比率は、ホスト材料に対するモル百分率比率で表した。

【0055】実施例1～26

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して膜厚50 nmの正孔注入層を得た。次いで、表3に示す化合物をホスト材料、ドーピング材料(A-23)を真空共蒸着して膜厚50 nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと*

28

*銀を10:1で混合した合金で膜厚150 nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。有機層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で基板温度室温の条件下で蒸着した。表3に素子の発光特性を示した。次に、これらの素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期発光輝度の半減時間(寿命)は10000時間以上であった。

【0056】

【表3】

実施例	ホスト材料	ドーピング材料	最大発光輝度 (cd/m ²)	最大発光効率 (lm/W)	発光色
1	1	A-23	18000	2.4	橙
2	2	A-23	20000	2.5	橙
3	3	A-23	19000	2.4	橙
4	4	A-23	16000	2.2	橙
5	5	A-23	21000	2.4	橙
6	6	A-23	25000	2.2	橙
7	7	A-23	28000	3.0	橙
8	8	A-23	27000	2.5	橙
9	9	A-23	20000	2.3	橙
10	10	A-23	22000	2.7	橙
11	11	A-23	21000	2.3	橙
12	12	A-23	25000	2.5	橙
13	13	A-23	22000	2.7	橙
14	14	A-23	24000	2.6	橙
15	15	A-23	23000	2.7	橙
16	16	A-23	22000	2.5	橙
17	17	A-23	24000	2.0	橙
18	18	A-23	22000	2.6	橙
19	19	A-23	19000	2.3	橙
20	20	A-23	24000	2.5	橙
21	21	A-23	24000	2.6	橙
22	22	A-23	25000	2.3	橙
23	23	A-23	20000	2.1	橙
24	24	A-23	22000	2.5	橙
25	25	A-23	28000	2.5	橙
26	26	A-23	21000	2.5	橙

【0057】実施例27

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(A-25)、ポリ-N-ビニルカルバゾールを3:5の比率でクロロホルムに溶解分散させ、スピンドルコート法により膜厚100 nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子により、直流電圧10 Vで最大発光輝度2500 (cd/m²)、最大発光効率0.42 (lm/W) の赤色発光が得られた。次に、これらの素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期発光輝度の半減時間(寿命)は6000時間以上あった。

【0058】実施例28～79

※洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して膜厚50 nmの正孔注入層を得た。次いで、表4に示す化合物をホスト材料、ドーピング材料を真空共蒸着して膜厚50 nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150 nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。有機層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で基板温度室温の条件下で蒸着した。表4に素子の発光特性を示した。次に、これらの素子を連続して発光させた寿命試験の結果、寿命は10000時間以上あった。

【0059】

【表4】

※

実施例	ホスト材料	ドーピング材料	最大発光輝度 (cd/m ²)	最大発光効率 (lm/W)	発光色
28	1	A-1 (2)	3400	1.3	青
29	1	A-2 (3)	8700	1.5	青
30	2	A-7 (2)	5800	1.7	緑
31	2	A-5 (2)	10000	2.3	青
32	3	A-12 (0.1)	58000	7.7	緑
33	3	A-16 (1.5)	12000	3.1	青
34	4	A-3 (3)	9800	2.3	青
35	4	A-21 (1)	19000	4.3	黄
36	5	A-17 (3)	46000	5.1	赤
37	5	A-26 (3)	28000	4.2	緑
38	6	A-10 (0.1)	76000	8.3	赤緑
39	6	A-22 (1)	21000	1.9	緑
40	7	A-2 (2)	10500	2.0	青
41	7	A-11 (0.3)	49000	8.0	緑
42	8	A-15 (2)	23000	3.4	青
43	8	A-19 (0.2)	33000	5.4	黄
44	9	A-4 (2)	12000	2.5	青
45	9	A-24 (1)	18000	3.6	赤
46	10	A-5 (2)	12000	2.7	青
47	10	A-8 (0.1)	75000	6.7	緑
48	11	A-13 (2)	16000	2.9	緑
49	11	A-14 (1)	22000	3.0	緑
50	12	A-18 (2)	26000	3.3	黄緑
51	12	A-20 (2)	21000	3.6	緑
52	13	A-6 (3)	9500	2.6	青
53	13	A-9 (0.2)	18000	6.4	緑

【0060】

20

実施例	ホスト材料	ドーピング材料	最大発光輝度 (cd/m ²)	最大発光効率 (lm/W)	発光色
54	14	A-25 (2)	12000	1.9	赤
55	14	A-27 (1)	7400	0.8	青
56	15	A-6 (3)	12000	2.3	緑
57	15	A-12 (0.1)	55000	6.2	青
58	16	A-28 (0.1)	16000	1.8	赤
59	16	A-17 (3)	51000	5.0	黄
60	17	A-11 (0.3)	64000	7.8	緑
61	17	A-24 (1)	11000	1.9	赤
62	18	A-4 (2)	13000	1.5	青
63	18	A-15 (2)	23000	2.5	緑
64	19	A-16 (1.5)	17000	2.1	青
65	19	A-8 (0.1)	66000	7.1	緑
66	20	A-3 (3)	11000	2.0	青
67	20	A-22 (1)	10000	1.7	緑
68	21	A-21 (1)	24000	3.1	緑
69	21	A-7 (2)	12000	1.8	緑
70	22	A-13 (2)	12000	2.7	緑
71	22	A-18 (2)	28000	2.6	黄
72	23	A-5 (2)	14000	2.1	青
73	23	A-1 (2)	5700	0.9	緑
74	24	A-19 (0.2)	31000	4.5	青
75	2	A-14 (1)	23000	2.6	緑
76	25	A-9 (0.2)	58000	6.1	青
77	25	A-2 (3)	15000	1.8	緑
78	26	A-10 (0.1)	71000	8.1	緑
79	26	A-20 (2)	23000	3.0	緑

【0061】実施例80

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-（3-メチルフェニル）-1, 1-ビフェニル-4, 4'-ジアミンをクロロホルムに溶解させ、スピノコーティングにより膜厚50 nmの正孔注入層を得た。次いで、ホスト材料として化合物(1)0)、ドーピング材料として(A-26)を、モル比20:1で塩化メチレンに溶解させ、スピノコーティングにより膜厚50 nmの発光層を得た。さらに、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールをクロロホルムに溶解させ、スピノコーティングにより膜厚30 nmの電子注入層を得た。その後に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層、電子注入層および陰極は、10⁻⁶ Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧8 Vで最大発光輝度17000 (cd/m²) の赤色の発光が得られ、最大発光効率は2.7 (lm/W) であった。

【0062】実施例81

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4, 4', 4"-トリス[N, N-1-ナフチルフェニルアミノ]トリ

31

フェニルアミンを真空蒸着して膜厚40 nmの正孔注入層を得た。次いで、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して膜厚10 nmの正孔輸送層を得た。更に、ホスト材料として化合物(14)、ドーピング材料として(A-14)を真空共蒸着して膜厚50 nmの発光層を作成し、その上に、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚40 nmの電子注入層を作成し、その上にマグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150 nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。有機層および陰極は、10⁻⁶ Torrの真空中で基板温度室温の条件下で蒸着した。表3に素子の発光特性を示した。次に、これらの素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期発光輝度の半減時間(寿命)は15000時間以上あった。

【0063】本実施例で示された有機EL素子は、青色から赤色までの発光色、および5000 (cd/m²)

32

以上の発光輝度があり、高い発光輝度および発光効率を得ることができた。また、ダークスポットもほとんど観察されなかった。以上の結果から、発光層に本発明の有機EL素子用発光材料を使用した有機EL素子は、高い発光効率および発光素子の長寿命化を達成することができた。

【0064】本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ホスト材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0065】

【発明の効果】本発明の有機EL素子用発光材料を発光層に使用した有機EL素子は、青色から赤色までの発光領域において、従来に比べて高い発光効率を示し、その結果、高性能で長寿命の有機EL素子を得ることができた。

フロントページの続き

(72)発明者 真木 伸一郎
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 玉野 美智子
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the light emitting device of high brightness about the organic electroluminescence (EL) component used for the flat-surface light source or a display.

[0002]

[Description of the Prior Art] Promising ** of the application as a large area full color display device with a cheap solid-state luminescence mold is carried out, and, as for the EL element which used the organic substance, many development is performed. Generally EL consists of counterelectrodes of the pair the luminous layer and this whose layer were pinched. When electric field are impressed between two electrodes, an electron is poured in from a cathode side and, as for luminescence, an electron hole is poured in from an anode plate side. Furthermore, in case this electron recombines with an electron hole in a luminous layer and an energy level returns from a conduction band to a valence band, it is the phenomenon which emits energy as a light. [0003] Compared with the inorganic EL element, the conventional organic EL device had high driver voltage, and luminescence brightness and its luminous efficiency were also low. Moreover, property degradation is also remarkable and it had not resulted in utilization. In recent years, the organic EL device which carried out the laminating of the thin film containing an organic compound with the high fluorescence quantum efficiency which emits light by the low battery not more than 10V is reported, and the interest is attracted (refer to applied FIJIKUSU Letters, 51 volumes, 913 pages, and 1987). By this approach, the fluorescent substance layer and the amine system compound were used for the hole-injection layer for the metal chelate complex, green luminescence of high brightness has been obtained, and light can be emitted with the direct current voltage of 6-7V, and 1000 (cd/m²) and the maximum luminous efficiency attain 1.5 (lm/W), and the maximum luminescence brightness has the engine performance near a practical use field. However, although luminescence reinforcement is improved for the organic EL device to current by the improvement of a configuration, it does not have still sufficient luminescence brightness. Moreover, there is a big problem of being inferior to the stability at the time of repeat use. Moreover, also about blue luminescence and red luminescent material, there were few ingredients which have sufficient luminescence brightness and luminous efficiency, and development of such luminescent material was desired.

[0004]

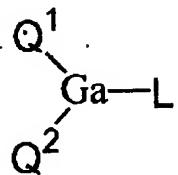
[Problem(s) to be Solved by the Invention] Luminescence from blue to red is possible for the purpose of this invention, and its luminescence brightness is high, and it is in offer of the possible organic EL device of long lasting luminescence. as a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly, with the organic EL device which boiled further the luminescent material for organic EL devices of the compound shown by the general formula [1], and used it at least, many luminescent color could be obtained, and it finds out that luminescence brightness is high and long lasting luminescence is possible, and came to make this invention.

[0005]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention relates to the luminescent material for organic electroluminescent elements shown by the following general formula [1].

[0006] General formula [1]

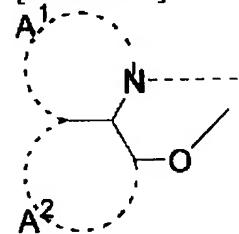
[Formula 5]



Q1 and Q2 express independently the ligand shown by the following general formula [2] among a formula, respectively. [-- L The cycloalkyl radical which is not permuted [the alkyl group which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or], The heterocycle radical which is not permuted [the aryl group which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or] and -OR1 (R1 is a heterocycle radical which is not permuted [the aryl group which is not permuted / the cycloalkyl radical which is not permuted / the alkyl group which is not permuted / a hydrogen atom, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or].) Or -O-Ga-Q3 (Q(Q4) 3 and Q4 express the same semantics as Q1 and Q2.) The ligand shown is expressed.]

General formula [2]

[Formula 6]



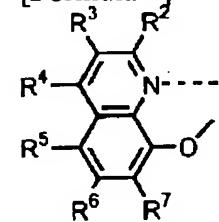
[-- a ring A1 and A2 are 6 member aryl ring structures which may have the substituent condensed mutually, respectively among a formula.]

[0007] furthermore, this invention -- L -OR1 it is -- it is related with a luminescent material for organic electroluminescent elements according to claim 1.

[0008] Furthermore, this invention is Q1. And/or Q2 It is related with the luminescent material for organic electroluminescent elements which is the ligand shown by the following general formula [3].

General formula [3]

[Formula 7]

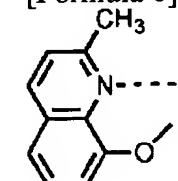


[-- R2 and R7 are heterocycle radicals which are not permuted [the aryl group which is not permuted / the cycloalkyl radical which is not permuted / the alkyl group which is not permuted / a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, a nitro group, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or] independently among a formula, respectively.]

[0009] Furthermore, this invention is Q1. Or Q2 It is related with a luminescent material for organic electroluminescent elements according to claim 3 which is the ligand shown by the following general formula [4].

General formula [4]

[Formula 8]



[0010] Furthermore, this invention relates to the organic electroluminescent element which is the layer in which the above-mentioned issue layer contains the above-mentioned luminescent material for organic electroluminescent elements in the organic electroluminescent element equipped with the organic compound thin film layer which contains a luminous layer or a luminous layer in inter-electrode [of a pair].

[0011]

[Embodiment of the Invention]

[0012] When the metal complex compound of this invention was used for the organic layer of an organic EL device, it became possible to produce the organic EL device of high performance. When the compound of a general formula [1] was used as a host ingredient and it was especially used combining a suitable doping ingredient, the fluorescence wavelength of a doping ingredient showed high luminous efficiency in the large luminescence field to blue - red. Furthermore, there is much what has the melting point of 300 degrees C or more, and also in case the compound of a general formula [1] produces the long component of a luminescence life, it is very advantageous.

[0013] Ligand Q1 -Q2 of the compound shown by the general formula [1] Although the residue of the general formula [2] shown has quinoline residue, such as 8-hydroxyquinoline and 2-methyl-8-hydroxyquinoline, it is not restricted to these.

[0014] Ring A1 shown by the general formula [2] And A2 It is the aryl ring or heterocycle which is not permuted [the permutation combined mutually or]. Electron injection capacity is large, the generation energy at the time of complexing and the affinity of the metal of a metal complex and ligand which were formed since it was low become firm, and the fluorescence quantum efficiency as a luminescent material of the metal complex of this invention is also large, and it is suitable as a host ingredient.

[0015] Ring A1 which forms the ligand of a general formula [2] And A2 If the concrete example of the substituent which may be added is given The halogen atom of chlorine, a bromine, iodine, and a fluorine, a methyl group, an ethyl group, A propyl group, butyl, sec-butyl, tert-butyl, a pentyl radical, The alkyl group which is not permuted [permutations, such as a hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, a stearyl radical, and a TORIKURORO methyl group or], A phenyl group, a naphthyl group, 3-methylphenyl radical, 3-methoxyphenyl radical, 3-fluoro phenyl group, 3-TORIKURORO methylphenyl radical, 3-trifluoromethylphenyl radical, The aryl group which is not permuted [permutations, such as 3-nitrophenyl group or], a methoxy group, An n-butoxy radical, a tert-butoxy radical, a TORIKURORO methoxy group, a trifluoroethoxy radical, A pentafluoro propoxy group, 2, 2 and 3, 3-tetrafluoro propoxy group, The alkoxy group which is not permuted [permutations, such as a 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro-2-propoxy group and a 6-(perfluoro ethyl) hexyloxy radical, or], A phenoxy group, p-nitro phenoxy group, a p-tert-butyl phenoxy group, The aryloxy group which is not permuted [permutations, such as 3-fluorophenoxy radical, a pentafluorophenyl radical, and 3-trifluoro methylphenoxy radical, or], A methylthio radical, an ethyl thio radical, a tert-butyl thio radical, a hexyl thio radical, The alkylthio group which is not permuted [permutations, such as an octylthio radical and a trifluoro methylthio radical, or], A phenylthio radical, p-nitro phenylthio radical, a p-tert-butyl phenylthio radical, The aryl thio radical which is not permuted [permutations, such as 3-fluoro phenylthio radical a pentafluoro phenylthio radical, and 3-trifluoromethyl phenylthio radical, or], A cyano group, a nitro group, the amino group, a methylamino radical, a diethylamino radical, An ethylamino radical, a diethylamino radical, a dipropylamino radical, a dibutylamino radical, Monochrome or JI permutation amino groups, such as a diphenylamino radical, a ditolylamino radical, and a dibenzylamino radical, The screw (acetoxy methyl) amino group, the screw (acetoxy ethyl) amino group, The acylamino radicals, such as a bis-acetoxy propyl amino group and a screw (acetoxy butyl) amino group, A hydroxyl group, a siloxy radical, an acyl group, a methyl carbamoyl group, a dimethyl carbamoyl group, An ethyl carbamoyl group, a diethylcarbamoyl radical, a PUROI pill carbamoyl group, Carbamoyl groups, such as a butylcarbamoyl radical and a phenylcarbamoyl radical, Cycloalkyl radicals, such as a carboxylic-acid radical, a sulfonic acid group, an imide radical, a cyclopentane radical, and a cyclohexyl radical, A phenyl group, a naphthyl group, a biphenyl radical, an anthranil, a phenyl tolyl group, Aryl groups, such as a fluorenyl group and a pyrenyl radical, a pyridinyl group, a pyrazinyl radical, A pyrimidinyl group, a pilus DAJINIRU radical, a thoriadinyl group, an in DORINIRU radical, A quinolinyl group, an acridinyl radical, a pyrrolidinyl radical, the dioxane radical, A piperidinyl radical, a mol FORIJINIRU radical, a piperazinyl radical, a thoria CHINIRU radical, There are heterocycle radicals, such as a carbazolyl radical, a furanyl radical, a thiophenyl radical, an oxazolyl radical, an oxadiazolyl radical, a benzoxazolyl radical, a thiazolyl radical, a thiadiazolyl radical, a benzothiazolyl radical, a thoria ZORIRU

radical, an imidazolyl radical, a benzoimidazolyl radical, and a PURANIRU radical, etc. Moreover, the above substituents may join together and the further ring or heterocycle may be formed.

[0016] The ligand L which forms the metal complex compound of a general formula [1] is a ligand expressed with an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, a heterocycle radical, -OR1 (R1 is a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, and a heterocycle radical.), and -O-Ga-Q3 (Q4). L or R1 -R7 The example of the radical shown or a substituent is a ring A1. And A2 It is the same as the example of the substituent shown in the part. A ligand or residue furthermore expressed with -O-Ga-Q3 (Q4) can be mentioned.

[0017] The example of the synthetic approach of the compound shown by the general formula [1] is shown below. The gallium metal complex of this invention is compoundable with use by using as a raw material a gallium metal or a gallium compound, and the compound that has the ligand residue of Q or L in order to form the ligand of a complex. As a gallium compound, you may be gallium alkoxides, such as an alkyl gallium, gallium halide, an acetic-acid gallium, a nitric-acid gallium, a sulfuric-acid gallium, gallium arsenide, gallium nitride, gallium phosphide, a sulfuration gallium, a selenium-ized gallium, a tellurium-ized gallium, a hydroxylation gallium, an oxidation gallium, a trimethoxy gallium, triethoxy gallium, and a triisopropoxy gallium, diethyl gallium chloride, or the gallium compound permuted by acetylacetone in part. As ligand residue shown by Q, there is quinoline residue, such as 8-hydroxyquinoline and 2-methyl-8-hydroxyquinoline.

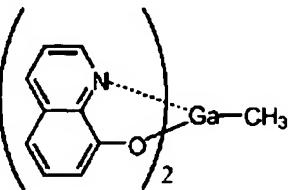
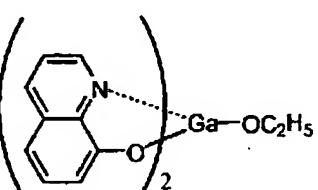
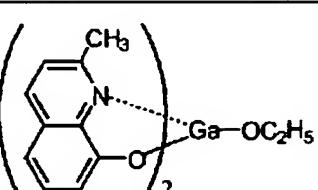
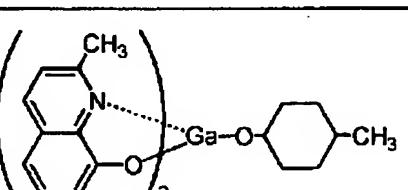
[0018] The solvent used for composition is chosen from a methanol, ethanol, isopropyl alcohol, ethyl acetate, an acetonitrile, 1,4-dioxane, a tetrahydrofuran, benzene, toluene, a xylene, n-hexane, demethyl foramide, a quinoline, a sulfolane, water, etc. Reaction temperature is determined by the metal complex formation rate of a ligand. 20 more degrees C - 80 degrees C are desirable for 0 degree C - 250 degrees C. A reaction is performed in 10 minutes - 24 hours. Synthetic conditions are not determined by conditions, such as metallic compounds, a ligand, a solvent, and a catalyst, and are not limited to these.

[0019] The compound of a general formula [1] makes the ligand compound with big steric hindrance nature, such as 2-methyl-8-hydroxyquinoline, as a compound in which the ligand residue shown by Q is made to form react to gallium compounds, such as an alkyl gallium and a gallium alkoxide, and combines two ligand residue with them to gallium 1 atom. It combines with respectively required residue and Ligand L is making the gallium complex of this invention form. A gallium metal can have strong association with an alkyl group, an oxygen atom, and a halogen atom, and can make a stable metal complex form.

[0020] Although the example of representation of the compound of a general formula [1] is concretely illustrated to Table 1, it is not restricted to these.

[0021]

[Table 1]

No.	化 学 構 造 式
1	
2	
3	
4	

[0022]

No.	化 学 構 造 式
5	
6	
7	
8	

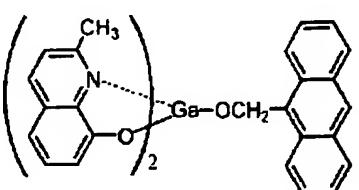
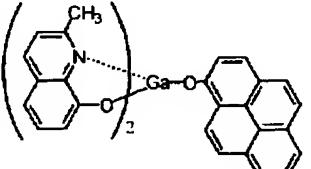
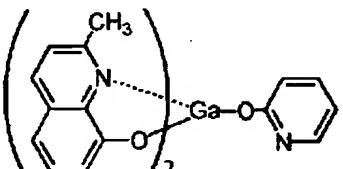
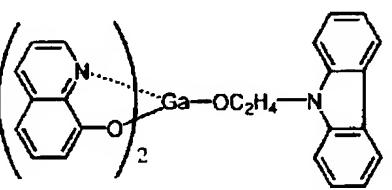
[0023]

No.	化 学 構 造 式
9	
10	
11	
12	

[0024]

No.	化 学 構 造 式
1 3	
1 4	
1 5	
1 6	

[0025]

No.	化 學 構 造 式
17	 <p>Chemical structure 17: A Ga complex. It features a central Gallium (Ga) atom bonded to a 2-methyl-1,10-phenanthroline ligand (a phenanthroline ring with a methyl group at the 2-position) and a 1,5-naphthoquinone ligand (a naphthalene ring fused with a quinone ring).</p>
18	 <p>Chemical structure 18: A Ga complex. It features a central Gallium (Ga) atom bonded to a 2-methyl-1,10-phenanthroline ligand and a 1,4-naphthoquinone ligand (a naphthalene ring fused with a quinone ring).</p>
19	 <p>Chemical structure 19: A Ga complex. It features a central Gallium (Ga) atom bonded to a 2-methyl-1,10-phenanthroline ligand and a 4-pyridyl ligand (a pyridine ring).</p>
20	 <p>Chemical structure 20: A Ga complex. It features a central Gallium (Ga) atom bonded to a 1,10-phenanthroline ligand and a 1,4-naphthoquinone ligand.</p>

[0026]

No.	化 学 構 造 式
2.1	
2.2	
2.3	
2.4	

[0027]

No.	化 学 構 造 式
2.5	
2.6	

[0028] The above-mentioned metal complex can obtain required purity by combining washing by water and the organic solvent, recrystallization from a suitable solvent, a sublimation purification method, or them.

[0029] An organic EL device is a component in which one layer or a multilayer organic thin film was formed between an anode plate and cathode. In the case of the mold, the luminous layer is further prepared between an anode plate and cathode. A luminous layer contains luminescent material, and in order to make the electron poured in from the electron hole or cathode which was poured in from the anode plate in addition to it convey to luminescent material, it may contain a hole-injection ingredient or an electron injection ingredient. A multilayer mold has the organic EL device which carried out the laminating with the multilayer configuration of (an anode plate / hole-injection layer / luminous layer / cathode), (an anode plate / luminous layer / electron injection layer / cathode), and (an anode plate / hole-injection layer / luminous layer / electron injection layer / cathode).

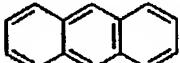
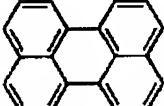
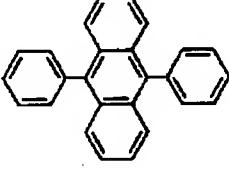
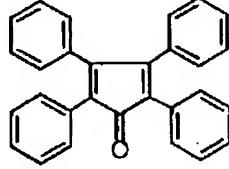
[0030] An organic EL device can prevent the fall of the brightness by quenching, or a life by making it multilayer structure. Moreover, if there is need, two or more kinds can also be used combining luminescent material, a doping ingredient, and the hole-injection ingredient and electron injection ingredient that performs carrier transportation. Moreover, a hole-injection layer, a luminous layer, and an electron injection layer may be formed of the lamination more than a bilayer, respectively, an electron hole or an electron is efficiently poured in from an electrode, and the component structure conveyed in a layer is chosen.

[0031] As the luminescent material which can be used combining as a doping ingredient when the compound of a general formula [1] is used as a host ingredient, or a doping ingredient Naphthalene, an anthracene, a phenanthrene, a pyrene, tetracene, Coronene, a chrysene, a fluorescein, perylene, phtalo perylene, Non [naphthalo perylene and peri non, / phtalo peri non, / naphthalo peri] A diphenyl butadiene, a tetra-phenyl butadiene, a coumarin, OKISA diazole, Aldazine, bis-benzoKISAZORIN, bis-styryl, diamine, pyrazine, A cyclopentadiene, a hydroxyquinoline metal complex, an amino quinoline metal complex, A benzoquinoline metal complex, an imine, diphenylethylene, a vinyl anthracene, A diamino carbazole, a pyran, thiopyran, poly methine, merocyanine, an imidazole chelation oxy-NOIDO compound, Quinacridone, rubrene, a phthalocyanine, a porphyrin, a conjugation polymer, arylamines, and those derivatives exist.

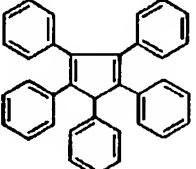
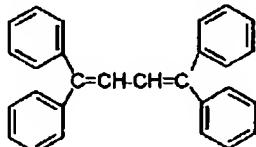
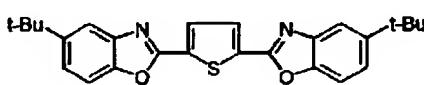
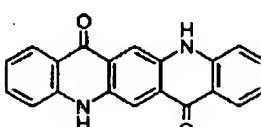
[0032] Although the example of representation of a doping ingredient is concretely illustrated to Table 2, it is not restricted to these.

[0033]

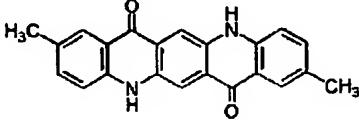
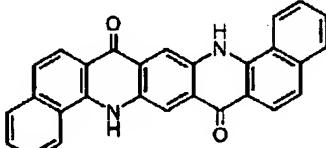
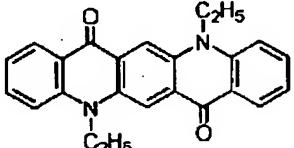
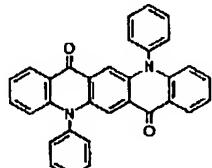
Table 2

No.	化 学 構 造 式
A - 1	
A - 2	
A - 3	
A - 4	

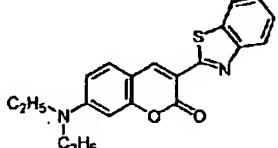
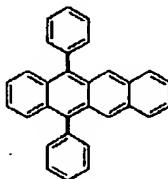
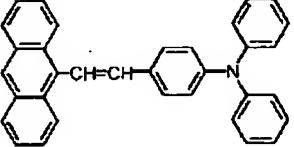
[0034]

No.	化学構造式
A-5	
A-6	
A-7	
A-8	

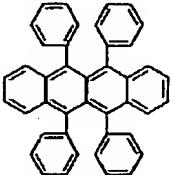
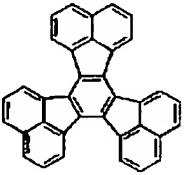
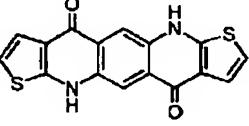
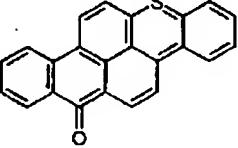
[0035]

No.	・化学構造式
A - 9	
A - 10	
A - 11	
A - 12	

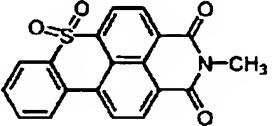
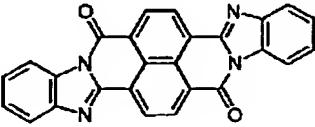
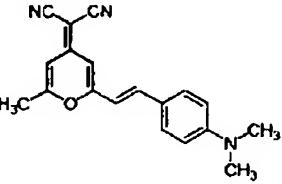
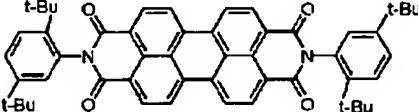
[0036]

No.	化学構造式
A-13	
A-14	
A-15	
A-16	

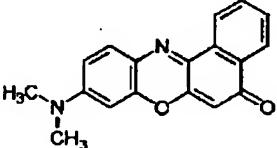
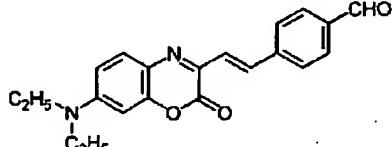
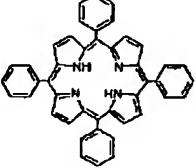
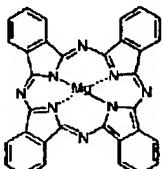
[0037]

No.	化学構造式
A-17	
A-18	
A-19	
A-20	

[0038]

No.	化学構造式
A - 2 1	
A - 2 2	
A - 2 3	
A - 2 4	

[0039]

No.	化学構造式
A - 2 5	
A - 2 6	
A - 2 7	
A - 2 8	

[0040] As a metal complex compound which can be used also as luminescent material and a doping ingredient A lithium, screw (8-hydroxy kino RINONATO) zinc, (8-hydroxy kino RINONATO) Screw (8-hydroxy kino RINONATO) manganese, screw (8-hydroxy kino RINONATO) copper, Tris (8-hydroxy kino RINONATO) aluminum, a tris (8-hydroxy kino RINONATO) gallium, Screw (10-hydroxy [benzoh] kino RINATO) beryllium, screw (10-hydroxy [benzoh] kino RINATO) zinc, Screw (10-hydroxy [benzoh] kino RINATO) magnesium, tris (10-hydroxy [benzoh] kino RINATO) aluminum, A screw (2-methyl-8-kino RINATO) chloro gallium, a screw (2-methyl-8-kino RINATO) (o-cresolate) gallium, Screw (2-methyl-8-kino RINATO) (1-phenolate) aluminum, A screw (2-methyl-8-kino RINATO) (1-phenolate) gallium, Screw (2-methyl-8-kino RINATO) (1-naphth RATO) aluminum, There are a screw (2-methyl-8-kino RINATO) (1-naphth RATO) gallium, screw (2-[2-benzoOKISAZORINATO] phenolate) zinc, screw (2-[2-benzothia ZORINATO] phenolate) zinc, etc. These compounds may be used independently, and two or more kinds may be mixed and used for them.

[0041] The bis-styryl compound which is the phenylene group, the naphthylene radical, a biphenylene radical, an anthra NIREN radical, a pyrenylene radical, a thio phenylene group, the triphenylamine, the divalent residue of N-ethyl carbazole, etc. which may have a substituent as a connection radical as a bis-styryl compound which can be used also as luminescent material and a doping ingredient is mentioned. concrete -- diphenylamino -1, 4-bis-styryl benzene, ditolylamino -1, 4-bis-styryl benzene, diphenylamino -4, and 4' - bis-styryl biphenyl, 3-(N-ethyl carbazole)-4, and 4' -- there are a - bis-styryl biphenyl, a screw (4 4' - [2 and 2-diphenyl vinyl]) biphenyl, etc. These compounds may be used independently, and two or more kinds may be mixed and used for them.

[0042] There is a repeat unit [which carried out the polymerization with conjugation radicals, such as an arylene radical independent which may also contain a nitrogen atom, an oxygen atom, or a sulfur atom, or a vinyl group, as a conjugated-system polymer which can be used also as luminescent material and a doping ingredient / or more 2 / or less 10000] polymer. Specifically Pori (p-phenylene), Pori (p-thiophene), Pori (p-phenylenevinylene),